

論 究

加黃 고무의 補強化

任 東 鎬

Stress-strain 理論

Pre-stress 에 依한 Modulus 變化를 고무—充
 填劑結合體의 破損에 基因한다는 量的 取扱에
 서 結合體強度는 이를 파괴하는데 要하는 힘/
 結合으로 假定되고 이 힘은 適用된 應力과
 單位體積當 結合體數에 依存된다. 이들 單位
 는 힘의 單位 即, (M)(L)(T⁻²)이다. 그런데
 結合體當 힘은 Pre-stress S 에 直接 比例하
 므로 (M)(L⁻¹)(T⁻²)와 같은 단위를 가지며
 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{(M)(L^{-1})(T^{-2})}{(L^{-3})\rho} = (M)(L)(T^{-2})$$

(L⁻³)는 單位體積當 結合體의 單位, ρ 은 結
 合體의 몇자승을 표시한다. 上記式은 $\rho=2/3$
 일 때 滿足되고 Modulus G 가 結合體濃도에
 比例한다면 結合體當 힘은 $S/G^{2/3}$ 로 表示될
 수 있다.

充填劑濃도가 고무—充填劑結合體數에 영향
 을 끼치나 強度分布에 影響을 끼치지 않는
 다는 것을 추정할 때 結合體強度測定이 要
 한다. 萬一 Pre-stress S 가 伸帳前의 斷面에
 관련해서 表示한다면 率 $S/G^{2/3}$ 은 充填劑濃
 도를 變化시키면서 modulus 에 반영된 結合
 體數에 對해 圖表化할 때 맞지 않는다. 그
 러나 結合體強度測定值가 結合體를 파괴하는

Stress Strain

引裂抵抗理論

補強된 고무의 構造觀察

構造變化和 影響

補強과 混合構造의 相關性

데 要하는 $\alpha S/G^{2/3}$ 라면 上記와같은 문제가
 해소된다. α : Pre-stress S 의 伸率이며 無單位,
 따라서 $\alpha S/G^{2/3}$ 는 結合體當 힘을 測定하
 는 데 適節한 單位가 되고 應力으로 말미암은
 軟化程度를 決定짓도록 한다.

Pre-stress 가 40 kg/cm² 以下일 때 追加의
 軟化機構로 因해 粒子間에 電導는 破損된다.
 130 kg/cm² 까지 1次 Pre-stress 로 粒子間의
 接觸을 破損시킨 後에는 低 Pre-stress 時에
 나타나는 不規則軟化現象이 없고 또 電導도
 變化가 없다. 1次 Pre-stress 로 破損된 粒子
 間의 接觸은 100°C 에서 20 分間 加熱함으로
 써 어느 程度까지 再形成된다. 몇몇 接觸은
 繼續된 Pre-stress 로 파손되고 低 Pre-stress 의
 Modulus 曲線에서도 一致된 파손현상이 있다.
 天然고무—MPC 블랙配合生地를 158°C 에서 45
 分間 熱處理한 後 再練 및 完全混合作業時
 接觸들은 파손되나 이 加黃物은 Pre-stress 로
 破損現象을 나타내지 않는다. 우연한 粒子들

의接觸力은 弱하고 매우 적은 Pre-stress 後의 Modulus 變化에도 關係되며 15~40 kg/cm² 사이의 Pre-stress 時 接觸의 崩괴가 생기게 되어 自然히 軟化法則에 맞지 않게 된다. Butyl-silica 生地를 熱處理하면 그의 加黃物은 어느 程度의 伸張에서 딱딱하거나 板狀化되는 現象을 除去하는 것이되고 二次充填劑가 伸張率에 끼치는 影響력을 좌우하게 된다.

Modulus 를 決定짓는 主因子로 鎖構造가 한 때 너무 過大評價되었다. 例컨데 爐處理로 表面의 酸素와 水素를 除去하게 되고 硬化性이 減少된다는 것이 알려졌다.

最近 고무內의 凝集鎖는 고무와 結合된 隣接粒子들을 除外하고서는 不存在한다고 提示되었다. Houwink 와 Janssen 은 Pre-stress 로 말미암은 Modulus 低下에 關係 論하였는데 加黃고무를 變形시킬 때 結合體의 破壞는 勿論 새로운 位置에 結合體가 形成되는 事實에 其因한다고 했다. 이러한 作用이 試料를 Pre-stretch 시켜놓았을 때 Modulus 에 逆效果를 주게 된다고 하였고 이 機構로 破壞된 結合體의 休息中 回復이란 理論的 問題點을 解決지울 수 있을 것이라고 Houwink 는 提議했다. 이와같은 重要 概念은 많은 量의 回復이 Pre-stress 後에 發生하지 않는다는 事實로 制限을 받는다.

Kruse 는 充填고무試驗에 視覺的 應用分析을 피하여 고무는 充填劑粒子表面에 確固히 結合하지 않으며 變形中 粒子表面으로부터 미끌어진다고 推論했다. 顯微鏡的 調査로 氏는 伸張時 카아본블랙 "Clouds"(겔구조)의 破壞가 있음을 說明했다. 伸張으로 容積의 增大가 있고 짧은 鑛物性充填劑를 使用하였을 때 고무에 空胞가 생긴다고 하였으며 처음 Schippel 에 依해 주장된 것과 같다. 이들 現象은 粒子가 작을수록 減少된다. 伸張方向에서 高

應力을 받는 部分은 이 空胞現象이 1 μ 以上の 直徑을 가진 粒子周圍에서 일어난다. 카아본블랙配合物에서 이 空胞形成은 없었다. 매우 짧은 鑛物性充填劑를 多量使用한 加黃物의 Stress 曲線에서 볼 때 充填劑가 漸次的으로 고무에 섞여지지않아 配合物은 그만큼 弱하게되어 伸張에 따른 應力의 增大가 挫折된다.

補強된 高무를 破壞時 이 面에 粒子들이 抽出되는 것을 볼 수있는데 카아본블랙으로 補強된 高무에 있어서도 찢어진 面으로부터 이들 粒子들을 볼 수 있다. 抽出되는 比率는 破壞되는 모양과 블랙의 種類에 따라 다르다. 抽出된 블랙量은 시료를 천천히 주었을 때 가장 많고 補強性 카아본일수록 적다.

블랙으로 充填된 고무의 큰 伸張時의 作用은 基本的 面에서 볼 때 單純한 粘彈性物質의 것과 差가 있다. 試驗限界(± 10%)內에서 軟化시키는데 使用된 모든 에너지는 熱로 나타난다. Zapp 와 Guth 는 補強된 부유틸고무內에서 均衡잡힌 應力은 內的 에너지와 엔트로피로 因하여 만들어진다고 解釋했다. 應力에 기여하는 內的 에너지는 鑛物性 充填劑보다도 카아본블랙에서 더 크고 특히 粒子가 작을수록 크다.

收縮作用을 充填된 고무와 純生고무加黃物에 對해 比較하면 이때 回收에너지는 後者의 것이 크다. Stearns 과 Johnson 에 依해 研究된 收縮作用은 0~125% 伸率에서 다음과 같은 式으로 表示된다.

$$W_r = W_r^0 + \phi V_2 (1 - V_2)^2 \dots \dots \dots (6)$$

W_r 은 0~125% 伸張率사이의 收縮된 量
 W_r^0 은 0~125% " 純고무加黃物의 收縮量

V_2 은 充填劑容積, ϕ 는 常數

ϕ 는 폴리머部分을 움직이지 못하게 할 수 있는 活性位置의 表面濃度 g 에 相關된다. 이의 關係式은 $\phi = b(g)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (7)$

ϕ 는 常數, 카아본블랙에서 ϕ 는 感知할 수 있는 量이고 非補強性 充填劑에서는 $\phi=0$ 이다.

引裂抵抗理論

카아본블랙으로 補強된 고무는 伸張시킬 때 一種의 構造가 形成되고 이것이 結晶化에 起因된다. 카아본으로 補強된 고무의 “마디”引裂은 특히 重要하며 初期切斷方向의 直角方向으로 찢어지는 傾向이 있다고 Busse는 말하고 있다. Houwink와 Janssen은 Pre-stretch한 고무를 찢을 때 이들 引裂抵抗의 異方性은 Pre-stretch로 어떤 類의 新構造가 形成된 것에 緣由된다고 하였고 Pre-stretch後 結晶화된 고무가 다소 存在한다고 하였다.

天然고무-EPC配合고무를 Pre-stretch시켰을 때 이와 同一方向에서의 引裂強度는 Pre-stretch가 클수록 크고 다른 方向에서는 純고무配合物의 値로 下落한다. 이와같은 현상은 非補強性 充填劑를 使用하거나 非結晶性 폴리머의 경우에서 볼 수 없다. Janssen은 萬一 고무와 充填劑사이 接着이 좋으면 結晶子가 充填劑粒子들을 連結짓는 直線方向으로 形成되고 適量과 適種으로되어 있을 때 結晶子和 充填劑粒子間의 계속적인 網系組織形成이 일어나고 이것으로 引裂尖端에 集中되는 應力에 맞서 弱한 部分을 保護한다고 하였다.

Greensmith와 Thomas는 引裂增加率 $R=dc/dt$ 의 函數로 引裂에너지 T 를 測定하였다.

T 는 에너지/인열의 단위길이/단위후도

T 는 다음과 같은 關係式에 依해 引裂力으로부터 求할 수 있다(그림 10) 參照.

$$Th = 2F \dots \dots \dots (8)$$

h 는 試料의 厚度

引裂의 增加率 R 은 크람프速度 de/dt 로 求할 수 있다.

$$de/dt = 2 dc/dt = 2R \dots \dots \dots (9)$$

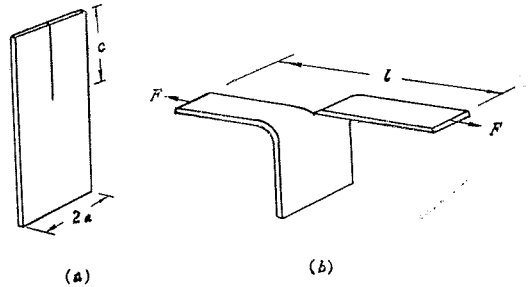


그림 10

Greensmith와 Thomas에 依한 引裂시험시편

引裂尖端部의 伸張率은 引裂增大率에 依하므로 高強度의 構造發展은 特殊引裂增大率에서 나타난다. 카아본블랙으로 補強된 고무의 “마디”引裂強度는 試驗溫度와 引裂增大率에 쫓아 그 影響이 큰 데 특히 SBR에서 그러하고 天然고무는 結晶化構造때문에 그렇게 큰 變化가 없다. 補強劑는 고무가 伸張되었을 때 폴리머分子의 組織化를 增加시킨다. 彈性的 切傷이 있을 때 切傷된 面은 切傷速度에 따라 그 構造形成에 差가 있다. 느리게 發生하면 面이 거칠고 纖維같은 構造가 있으며 빠른 速度로 發生되면 平闊한 面을 가지며 結合體가 깨끗하게 끊어진 機構로 된다. 고무에 미치는 荷重과 伸張이 적으면 적을수록 切傷面은 더 깊고, 거칠고 크다. 切傷線은 充填劑粒子사이의 구불구불한 모양으로 되어있다.

補強된 고무의 構造觀察

小量의 充填劑를 가진 고무가 카아본粒子들로 둘러 쌓일 때 不連續的 高무가 만들어진다. 이들 카아본粒子들은 電氣가 흐를 수 있는 길을 만들고, 또 伸張시켰을 때 에너지를 分散시키는 큰 役割을 한다. 鎖와 같

은 集合體로 되는 粒子의 性質과 고무에 會合하는 速度, 堅固性은 傳導度에 重要因子가 된다. 不連續고무領域에 다른 고무의 侵透가 妨害되는 現象은 初期에 加入되지 못한 이들 고무 때문이다. 混練時 생기는 고무—블랙의 鎖構造現象은 Acetylene 의 경우 使用前에 불밀링함으로 이와같은 現象을 막을 수 있다. 카아본粒子사이에 接觸은 屈曲作用으로 因해 一時的 破壞가되고 加熱로 再形成된다. 카아본블랙의 連結體는 鎖길이가 짧은 Thermax 에서 分明하다. 鎖構造의 粒子들은 크기가 같은 것들로 만들어지고 이와같은 構造는 製造初期에 만들어진다. Blanchard 는 壓縮한 블랙을 試驗하였는데 1000°C 에서 粒子表面은 깨끗히되고 이들 粒子들을 接觸시키면 後에도 構造가 形成됨을 보여주었다. 이런 類의 블랙은 耐壓縮性이 優秀하고, Modulus 가 낮으며, 傳導性이 좋은 混練性을 갖는다.

카아본블랙粒子가 SBR 에 吸着된 것이 Benzene 에 溶解되지 않는 一部 고무가 存在하는데 이들을 Watson 과 Sweitzer 는 化學的 結合에 依한 것이라고 하였고 普通 Bound

rubber 또는 Carbon gel 로 表示되어 왔다. Dannenberg 와 Collyer 는 電子顯微鏡으로 Bound rubber 를 比表面積에 相關해서 測定했다. (그림 11)에서 보듯이 直線的 關係가 있다.

Carbon gel 은 混練時間과 溫度上昇에 따라 增大한다. 增大程度는 블랙의 種類에 따라 다르며 高補強性 카아본일수록 많이 생긴다. Sweitzer, Goodrich, Burgess 는 SBR 混練物에서 三次格子構造를 指摘했다. 吸着된 고무分子를 가진 粒子를 코로이달카아본겔單位子로 說明하였고 追加 카아본—고무結合 또는 Polymer 交叉結合으로 더욱 密着되어서 不溶性格子構造를 만든다. 天然고무混練生地에 三相組織을 볼 수 있는데 充填劑粒子, 結合고무組織과 非變化고무가 있으며 結合고무는 全體의 또는 均等한 存在의 것이 아니라. 겔片사이를 連結하는 것이 뒤틀리거나 고무鎖에 붙는 것 등이 生地의 彈性 Modulus 와 粘度에 支配的 影響을 준다. 空氣中에서 長時間 加熱밀링으로 酸化가 促進되고 카아본겔사이의 連結이 弱하게되어 끊어지게된다. 한편 카아본粒子에 依한 交叉結合은 겔短片內鎖分離보다 強하므로 溶解를 減少시킨다.

短片構造가 밀링이나 벤버리混練의 自然的 結果이며 交叉連結傾向이 多少있고 酸化的, 機械的 破壞로 加黃前에 效力이 없게된다. 따라서 겔片은 깨끗이 密着된다. 顯微鏡으로 볼 수있는 카아본겔들은 Carbon "Cloud" 狀態로 있으며 (그림 12)에서와같은 모양으로 存在한다. 이들 構造는 폴리마겔을 形成하는 分子 交叉結合에 依해 影響을 받는다. 天然고무나 SBR에서 쉽게 일어나고 SBR 의 低溫混練時 카아본블랙의 分散이 좋다. 高溫混練은 카아본겔및 카아본이없는 폴리마겔을 만든다. 生地는 結局 폴리마겔로부터 分離된 高充填카아본겔 單位體를 만들고 低카아본濃度의 領域을 形成한다.

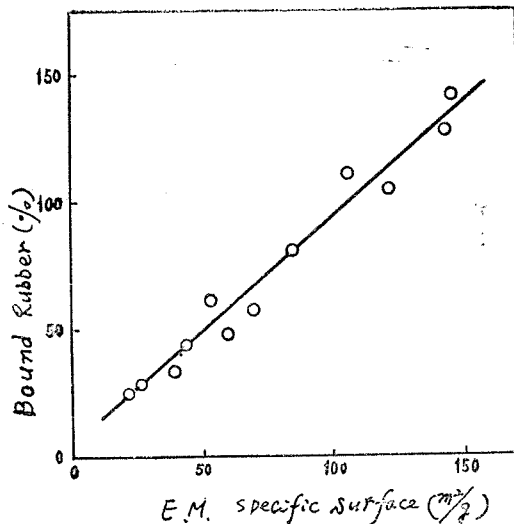


그림 11. 結合고무와 比表面積의 相關性

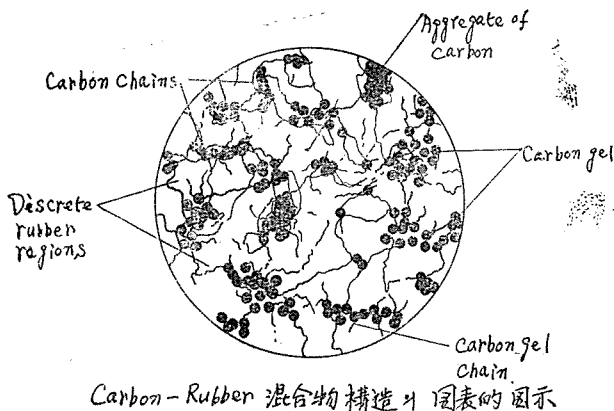


그림 12

構造變化와 影響

充填劑粒子들의 分散이 나쁜 것은 카아본블랙의 集合狀態에 依한 것이다. 카아본블랙의 鎖集合體는 混合된 構造의 한 面이고 이들은 밀處理로 부서지며 電氣抵抗에 影響을 끼친다. 이 影響은 카아본種類에 따라 다르다. 고무-블랙의 마스터벨치를 混練中 또는 그 後 140~190°C 熱處理하므로 構造變化를 가져온다. 加熱로 Channel black 이 硬化되고 電氣抵抗을 減少시킨다. 再練은 抵抗을 增加시킨다. 彈性은 例컨데 158°C 蒸氣로 45分 處理하므로 改良되고 또 配合物에 Benzidienne을 少量 加해도 改良된다. Parkinson 과 Blanchard 에 依한 電氣抵抗試驗結果 加熱로 粒子配列變化가 다소있으나 이것은 一時的이라고 하였고 熱處理로 伸張率은 減少된다고 하였다. 그는 이 處理로 고무에 粒子를 附着시키며, 밀링으로 카아본鎖에 追加剪斷應力을 받게되어 非連續鎖가 생긴다고 하였다.

카아본블랙과 Butyl 고무의 熱處理混練은 폴리마를 粒子뭉치에 附着시키고 계속된 밀링으로 폴리마가 侵透되어 카아본뭉치가 부서진다. 이때 自然히 새로운 카아본面이 露出되는데 加熱로 因해 폴리마에 粒子가 結合한다.

이와같이 繼續된 處理는 漸進的 效果를 가져온다.

Gessler 는 블랙粒子가 熱處理中 폴리마와 블랙사이에 發揮된 힘으로 粒子의 固定이 있고 加熱로 카아본鎖構造가 再形成될 수 없다고 하였다. 이 結論은 고무에 카아본混入으로 나타나는 一般的 模樣과 잘 一致된다 하더라도 鎖構造가 加熱로 고무內에 形成될 수 있음을 暗示하는 것을 뜻한다. 그러나 이런 結論에 對해 여러 說이 있다.

熱處理로 天然고무와 SBR 은 더 많은 카아본겔을 만들고 結合고무를 增加시킨다. 溫度가 아주 높으면 폴리마겔을 生成한다. Butyl-Carbon black 의 熱處理는 Furnace black 보다 Channel black 에서 그 效果가 크다. 少量의 硫黃이나 P-dinitroisobenzene(polyac)으로 熱處理가 되고 化學的으로 促進된다. 여기에 自由基作用이 있다고 Doak, Ganzhorn, Barton 諸氏가 提示했다. 熱處理過程에서 重要的 것은 開放된 格子構造를 만들고 이 속으로 稀析되는 고무가 들어가도록 만드는 方法이 가장 理想的이다. 밀링時 겔構造의 破壞되는 效果로 混練時間과 溫度上昇에 따른 直線의 겔生成을 막을 수 있다. 이때 稀析고무는 겔片을 潤活하게 만들어 可塑劑같은 役割을 한다. 混練初期過程에서 Mooney 粘度上昇이 있고 그후 減少한다. 이 現像은 充填劑粒子들끼리, 充填劑와 고무, 또는 兩者間에 構造形成이 되었다가 破壞되기 때문이다. 生地를 放置中 굳어지는데 이것은 構造가 再形成되기 때문이다. 이 回復率은 溫度에 따라 增加하나 100~120°C 에서 長時間 放置後 減少된다.

補強과 混合構造의 相關性

카아본鎖構造는 甚하게 再練하므로 破壞되지만 普通 摩耗抵抗을 減少시키지 않는다.

큰 構造의 Acetylene 블랙이 不良한 引裂을 가지며 粒子에 關係된 摩耗抵抗을 나타낸다. 고무-찬넬블랙을 熱處理와 再練으로 補強을 減少시키지 않으며 電氣傳導度가 나빠진다. 카아본鎖構造는 補強化에 必須的 또는 重要한 役割을 가지지 않으나 多少 影響이 있다. Butyl은 熱處理後 블랙의 分配, 向上된 分散 등으로 增加된 結合組織을 갖고 彈性을 增加시키고 補強性을 向上시킨다. Butyl은 非飽和度가 낮기 때문에 熱處理로 큰 化學的 安定度가 賦與된다. 天然고무와 SBR은 熱處理로 彈性이 좋아지고 SBR은 高溫混練으로 補強化를 增加시킨다는 것이 Sweitzer, Goodrich, Burgess에 依하여 提示되었다. 天然고무에서는 高溫混練 및 많은 量의 블랙 使用으로 補強化가 可能하다 混練溫度가 너무 높으면 室溫에서의 引張強度, 引裂強度의 低下가 일어난다. OER의 試驗結果 SBR中 油量에 依한 補強化에 큰 影響이 없다는 것을 알 수 있고 熱作用에 依한 結合고무 및 녹을 수 있는 고무量의 變化에서도 同一하다. Sweitzer는 카아본겔이 補強의 基本因子라고 하였다. Braendle은 카아본겔이 고무를 굳게 만들고 摩耗抵抗을 增加시킨다고 하였다. 고무에 카아본블랙의 均等한 特殊分散(集合)은 두 物質의 모든 性質에 反對된다. 例컨데 타이어트레드의 最大性能發揮에 不適切하다. J. W. Waston은 上記 觀點을 다음과 같은 點으로 異議를 提出했다. 그는 結合고무와 팽용율은 特殊表面에 依해 程度가 달라지기 때문에 補強性에 相關하고 있다고 하였다. 例컨데 ① HAF의 耐摩耗性이 더 좋다하더라도 結合고무는 HAF보다 MPC에서 더 많이 생기고, ② Hydroxyl 自由基로 HAF를 前處理한 것은 結合고무에 影響을 주지 못한다. ③ 石墨으로 形成된 結合고무는, Hydroxyl 基로

前處理하면, 상당히 摩耗性 抵抗性的의 向上은 없지만 增加되고있다. 이와같은 것만으로 結合고무가 補強力에 큰 影響을 주지 못한다고 結論을 내리지 못하지만 加黃된 고무에 대한 混合物構造上의 結合고무를 생각할 때 必須的 要件으로 보인다.

加黃時 自由基端을 가지고 作用을 못한 結合體는 彈性을 갖게 되어 쓸모있게 된다. 熱作用에 依한 큰 彈性은 彈性的 網系組織에 카아본粒子를 묶어놓고 고무필름으로 粒子를 分離시킨다. 結合고무에 카아본겔은 물론 폴리마겔이 포함되는데 混合構造中 폴리마겔組織이 고무로 하여금 補強力을 發揮하는 粒子를 받아들이는 것을 防害한다면 이 폴리마겔은 害로운 要素로 생각할 수있다. Ladd & Ladd에 依하면 SBR의 겔現象이 카아본의 存在下에서 일어난다면 겔化된 SBR은 블랙으로 補強化될 수있다고 하였다. 비록 SBR에서 폴리마겔의 分離區域은 混合構造上에 願하는 바 아니로되 보상적 모습이 特殊境遇에 있을 수있다. 混練中 初期에 發生된 카아본겔이 最終的 加黃物의 補強度에 寄與할 블랙과 고무사이에 相互作用을 나타낸다고 Blanchard는 말하고 있다. 따라서 粒子의 完全한 分配가 補強에 關한 最適條件으로 보이지 않는다. 매우 密集하고 탄탄히 結合된 겔片의 形成으로 因해 큰 겔片들의 보다 거치른 構造를 만들지만 이들이 最大補強力을 주지못한다. 最適의 結果는 작은 카아본겔片으로 만들어진 微粒의 構造를 갖고 고무片에 分散된 單純粒子와의 附着率, 그리고 加黃된 狀態에서 良質의 접속을 가질 때 나타난다고 본다. 이와같은 理想的 構造에 關하여 混練中の 酸化現象으로 因한 破壞현상은 逆效果를 수반한다는 論議와 더불어 더욱 復雜한 느낌을 주고 있다. (계속)